

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-230685

(43)Date of publication of application : 14.09.1989

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
C09D 11/00

(21)Application number : 63-056295

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 11.03.1988

(72)Inventor : TOMITA YASUKO
KOIKE SHOJI

(54) INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink which, when applied on plain paper as well as on paper for ink jet printing, does not blot and is improved in drying property and permeability, by adding a copolymer of ethylene oxide with propylene oxide to an ink.

CONSTITUTION: A compound of the general formula: $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b-\text{H}$ (wherein the sum of a and b is 500 or below, and b may be 0) is added to an ink comprising a pigment and a liquid medium. It is desirable that 0.1W60wt.% said compound is contained in the ink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平1-230685

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 D 11/00

識別記号

1 0 1
P S Z

庁内整理番号

A-7038-4 J

⑬ 公開 平成1年(1989)9月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 インク

⑮ 特 願 昭63-56295

⑯ 出 願 昭63(1988)3月11日

⑰ 発 明 者 富 田 康 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑰ 発 明 者 小 池 祥 司 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑲ 代 理 人 弁理士 吉田 勝広

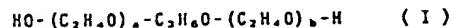
明 細 書

1. 発明の名称

イ ン ク

2. 特許請求の範囲

(1) 色素及び液媒体から構成されるインクにおいて、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインク。



(但し、式中のa及びbの合計は500以下であり、bは0であり得る。)

(2) 一般式で表される化合物が、インク中で0.1乃至60重量%を占める請求項1に記載のインク。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、筆記用具等のインクに関し、特に記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に好適なインクに関し、更に詳しくはインクジェット用に特別に調

整された紙は勿論、一般にオフィスで使用されているコピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋等の普通紙に対しても良好な記録が行えるインクに関する。

(従来技術)

従来から筆記具(万年筆、サインペン、水性ボールペン等)用インク及びインクジェット用インクについて実に様々な組成のものが報告されている。中でも近年はコピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋等のオフィスで一般に使用されている普通紙に対しても良好な記録を行うためのインク、特にインクジェット用インクについて、組成及び物性等の多様な面から詳細な研究開発が為されている。

例えば、一般にインク中には乾燥防止、目詰り防止等の目的でグリコール等の高沸点有機溶剤が含有されているが、このようなインクでサイズ度の高い普通紙に記録を行った場合には、インクが紙内部へ浸透しにくく記録部の乾燥性が悪いため、記録物を手で触れるとインクが手に付いた

り、文字がこすれて汚れたりする等の問題があった。

そこで、紙内部へのインクの浸透性を高めるために、特開昭55-29546号公報にはインク中に少量の界面活性剤を添加する方法が提案されている。この場合には紙によっては滲みが非常に多く発生したり、筆記具に充填した場合には、ペン先からインクがポタ落ちしたり、又、インクジェット用ヘッドに充填した場合には、ヘッドの構造条件によってはインクがオリフィス面より後退してしまい吐出が行われなかったり、逆にオリフィス面全体が濡れてしまいインクが吐出しない等のトラブルが見られた。

又、特開昭56-57862号公報にはインクのpHを強アルカリ性にする方法も提案されているが、この場合はインクを手で触れた場合に危険であり、又、ある種のサイズ剤を用いた紙、例えば中性紙等に対しては滲み、乾燥性とも良好でない場合がある等の欠点がある。

更に、特開昭62-89776号公報にはイン

しまう。

上記の他にも今迄に種々の改良が試みられているが、前記の滲みと乾燥性更には目詰り性の問題を全て解決するというインクは今迄のところ知られていないのが現状である。

(発明が解決しようとしている問題点)

そこで本発明の目的は、コピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋等のオフィスで一般に使用されている普通紙に記録した場合のインクの滲み及び記録物の速乾性を解決したインクを提供することにある。

又、本発明の別の目的はオフィスや家庭における使用においても安全性の高いインクを提供することにある。

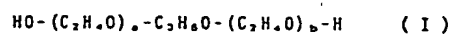
更に、本発明の他の目的は筆記具のペン先やインクジェット用ヘッドのノズルにおける目詰りを起こしにくい、信頼性の優れたインクを提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は以下の本発明によって達成される。

ク中にエチレンオキシド鎖とプロピレンオキシド鎖を有するブロックコポリマーを含有させる方法が、又、特開昭56-147870号公報には前記ブロックコポリマーのアルキルエーテルを含有させる方法が提案されており、これらの場合には滲み及び浸透性ともある程度改善される。しかしながら、前記ブロックコポリマーを含有させる方法では、使用しているブロックコポリマー中のプロピレンオキシド鎖の含有比率が大きいことによるインクの表面張力低下、又、前記ブロックコポリマーのアルキルエーテルを含有させる方法ではアルキル化によるインクの表面張力低下によって、滲みの点に関しては未だ充分ではない場合がある。更にプロピレンオキシド鎖の含有比率が大きい前記ブロックコポリマー及びアルキル化した前記ブロックコポリマーは、通常の水溶性インクに使用される酸性及び直接染料の溶解能が低い場合が多く、又、蒸発性の点からも筆記具のペン先やインクジェット用ヘッドのノズルにおける目詰りが発生し易くなるという問題が生じて

すなわち、本発明は、色素及び液媒体から構成されるインクにおいて、下記一般式(I)で表される化合物を含有することを特徴とするインクである。



但し、式中のa及びbの合計は500以下であり、bは0であり得る。

(作 用)

本発明者等は紙上におけるインクの滲みと乾燥性、浸透性を改善するために様々なインク組成について鋭意検討の結果、上記一般式(I)で表される化合物を含むインクが滲みと浸透性の点でバランスのとれたものであり、更に目詰り防止性においても信頼性の高い物質であることを見出し、本発明に至ったものである。

本発明者の知見によれば、紙上でのインクの滲み及び浸透性に関しては、通常インクに使用されるエチレンオキシド鎖を有するグリコール類及び界面活性剤の中では、エチレンオキシド鎖とプロピレンオキシド鎖とのブロックコポリマー

が比較的優れたものである。但し、その場合にはエチレンオキサイド鎖とプロピレンオキサイド鎖の比率が重要であり、エチレンオキサイド鎖の含有率が多い場合は滲みは発生しにくい、浸透性が不十分となり、逆にプロピレンオキサイド鎖の含有率が多い場合は浸透性は良好であるが、滲みが多くなり印字品位が乱れてしまう。

これら滲みと浸透性の他に、インクに要求される重要な性能として目詰り性が挙げられる。一般に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを比較すると、同一重合度の場合にはプロピレンオキサイドの方が蒸発し易いことが知られており、従って、前記ブロックコポリマー中のプロピレンオキサイド鎖の含有率が多くなると蒸発性の点から目詰り防止性に不利となる。更に、一般に水性インク中に使用されている酸性及び直接染料はエチレンオキサイド鎖を有するジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等には溶解し易いが、プロピレンオキサイド鎖を有するプロピレングリコール等には溶解しにくいものが多い。

従って、前記ブロックコポリマー中のプロピレンオキサイド鎖の含有率が多くなると染料溶解性の点からも、目詰り性に対して不利に働く。

以上、紙でのインクの滲み、浸透性及び目詰り性を総合的に考慮するとそれらが比較的優れているエチレンオキサイド鎖とプロピレンオキサイド鎖とのブロックコポリマーの中でも、プロピレンオキサイド鎖の含有比率の少ない前記一般式(Ⅰ)で表される化合物が、特に目詰り性の点から望ましく、本発明の目的が良好に達成されるのである。尚、プロピレンオキサイド鎖の含有比率が少ないことによる浸透性が不十分な場合は、その使用量によって調整される。更には、他の界面活性剤等との併用によっても調整することができる。

(好ましい実施態様)

本発明で使用し主として本発明を特徴づける前記一般式(Ⅰ)で表される化合物は、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのコポリマーであり、いずれも従来公知の方法で得られるもので

ある。

上記化合物の具体例を前記一般式(Ⅰ)におけるa及びbで表せば以下の通りであるが、本発明はこれらの化合物例に限定されない。

	a	b
化合物例1	1	0
化合物例2	1	1
化合物例3	2	0
化合物例4	2	1
化合物例5	2	2
化合物例6	3	0
化合物例7	3	1
化合物例8	3	3
化合物例9	4	0
化合物例10	4	2
化合物例11	4	4
化合物例12	5	0
化合物例13	6	0
化合物例14	6	3
化合物例15	6	6

化合物例16	7	0
化合物例17	7	1
化合物例18	7	3
化合物例19	7	7
化合物例20	8	0
化合物例21	9	0
化合物例22	10	2
化合物例23	10	8
化合物例24	12	0
化合物例25	20	3
化合物例26	26	10
化合物例27	30	30
化合物例28	60	40
化合物例29	100	50
化合物例30	200	200

上記化合物はその分子量の点から $a + b \leq 500$ に調整される。 $a + b$ が500を超えると分子量が大きくなり、インク中に含有させた場合のインクの粘度上昇が著しくなり、インクジェット用ヘッドで吐出を行った場合の周波数応答性が

問題となる。

前記化合物の中でも本発明の目的を達成するための好ましいものとしては、比較的分子量のものが挙げられ、具体的には $a + b \leq 100$ 、より好適には $a + b \leq 40$ の化合物が望ましい。

以上の如き前記一般式 (I) で表される化合物のインク中への添加量は、使用する色素や併用する他の液媒体成分等によっても異なるが、インク中で占める前記一般式 (I) で表される化合物の割合はインク中で 0.1 乃至 60 重量%程度を、好適には 2 乃至 50 重量%、より好適には 3 乃至 30 重量%を占める割合である。

本発明のインクは色素と共に上記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とするが、その他従来公知のインクに使用されている水及び一般的な有機溶剤も併用でき、例えば、有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブ

ル) エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；スルホラン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインクの全重量に対して重量%で 2 乃至 40%、好ましくは 5 乃至 20% の範囲である。

本発明のインクを構成する色素としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応染料、分散染料、建築染料、可溶性建築染料、反応分散染料、油性染料、各種顔料が挙げられるが、中でも水溶性の染料はインクの性能上特に好ましいものである。

これら色素の含有量は液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、一般的にはインク全量中で重量%で約 0.2 乃至 20%、好ましくは 0.5 乃至 10%、より好ましくは 1 乃至 5% を占める割合である。

本発明のインクの必須成分は上記の通りであるが、その他各種の分散剤、界面活性剤、粘度調整

剤、表面張力調整剤、蛍光増白剤等を必要に応じて添加することができる。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、第 2 アルコール及び／又はそのニチレンオキサイド付加体等の界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液による pH 調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

又、インクを帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用されるインクを調合する為には、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加される。尚、熱エネルギー的作用によってインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

更に、本発明のインクは普通紙等に記録した場合のインクの滲み及び記録物の乾燥性、浸透性を解

決し、且つ筆記具等やインクジェット用ヘッドに対するマッチングの面から、インク物性として25℃における表面張力が35乃至68 dyne/cm、粘度が15 cps 以下、好ましくは10 cps 以下、より好ましくは5 cps 以下に調整されることが望ましい。

上記物性にインクを調整し、普通紙における問題を解決するために、本発明のインク中に含有される水分量としては50重量%以上、好ましくは60重量%以上、更に好ましくは75重量%以上とされるのが好適である。

(実施例)

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部及び%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1乃至5

下記の成分を混合して5時間攪拌後、水酸化ナトリウムの0.1%水溶液にてpHを7.5に調整し、更にポアサイズが1ミクロンのメンブランフィルター（商品名 フロロポアフィルター、住

インクB

C.I.フードブラック2	2.7部
化合物例13	1.5部
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	5部
水	80部

インクC

C.I.ダイレクトブルー86	2部
化合物例7	20部
ノニオン系界面活性剤（商品名 エマルゲンP P-150、花王製）	0.2部
水	80部

インクD

C.I.アシッドレッド35	2部
化合物例16	1.2部
グリセリン	5部
フェニルセロソルブ	1.5部
水	81.5部

インクE

C.I.ダイレクトブラック154	2.5部
------------------	------

友電工製）にて加圧濾過し、本発明のインクA乃至Eを得た。

次に得られたインクA乃至Eを用いて、インクジェット記録装置として、発熱素子をインクの吐出エネルギー源として利用したインクジェットプリンターBJ-80（商品名：キヤノン製）を使用し、市販のコピー用紙及びボンド紙に記録を行い、得られた記録物の印字品位、浸透性及び目詰り性を評価した。

次に40℃にて印字ヘッドにキャッピング操作を施して20日間放置し、再び前記インクジェットプリンターにて印字操作を行い、3行印字を行ったところでプリンターの電源を切り、24本のノズルの目詰り状況調べた。

以上の評価結果及びインク物性値（25℃）を第1表に示す。

インクA

C.I.ダイレクトイエロー86	1.5部
化合物例3	1.8部
水	82部

化合物例8	1.3部
ジエチレングリコール	2部
エタノール	5部
水	80部

比較例1乃至4

実施例1乃至5と同様な方法にて、下記全成分を処理して比較例1乃至4のインクF乃至Iを得て、実施例と同様に印字品位、浸透性及び目詰り性を評価した。インク物性（25℃）及び評価結果を第1表に示す。

インクF

C.I.ダイレクトイエロー86	1.5部
ジエチレングリコール	1.8部
水	82部

インクG

C.I.フードブラック2	3部
ジエチレングリコール	10部
トリエチレングリコール	10部
ノニオン系界面活性剤（商品名 ニッサンノニオンP223、日本油研製）	0.5部

表 1 表

水	80部
<u>インクH</u>	
C.I.フードブラック2	2.7部
下記構造式の化合物(a)	15部
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	5部
水	80部
$\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4)_a-(\text{C}_2\text{H}_4)_b-(\text{C}_2\text{H}_4)_c-\text{H}$ (a)	
(a + c = 14 (平均値), b = 7 (平均値),	
平均分子量 = 1,000)	
<u>インクI</u>	
C.I.フードブラック2	2.7部
モノオキシエチレントリオキシプロピレンモノ	
エチルエーテル	15部
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	5部
水	80部

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
<u>イ ン ク</u>	A	B	C	D	E
<u>物 性</u>					
粘度 (cp) ^{*1}	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1
表面張力 ^{*2} (dyne/cm)	56	50	44	47	52
<u>品 位^{*3}</u>					
コピー用紙	◎	◎	○	◎	○
ボンド紙	◎	◎	◎	◎	◎
<u>浸 透 性^{*4}</u>					
コピー用紙	◎	◎	◎	◎	◎
ボンド紙	○	◎	◎	◎	◎
<u>目 詰 り 性^{*5}</u>					
	○	○	○	○	○

	比 較 例			
	1	2	3	4
<u>イ ン ク</u>	F	G	H	I
<u>物 性</u>				
粘度 (cp) ^{*1}	2.0	2.2	3.1	2.5
表面張力 ^{*2} (dyne/cm)	61	41	39	34
<u>品 位^{*3}</u>				
コピー用紙	○	×	◎	◎
ボンド紙	◎	△	◎	◎
<u>浸 透 性^{*4}</u>				
コピー用紙	△	◎	◎	◎
ボンド紙	×	◎	◎	◎
<u>目 詰 り 性^{*5}</u>				
	○	○	×	×

*1 粘度測定 (25℃)

東京計器製ビスコニック (VISCONIC)

E L D

*2 表面張力測定 (25℃)

協和科学製キョーワCBVPサーフィス

テンシオメーター (SURFACE TENSIO METER)

A-1

*3 品位評価

前述のコピー用紙及びボンド紙に印字した後、1時間以上放置し、その後ドットレベルでのしみ、エッチのシャープさを評価した。(25℃、60%RHの環境条件にて評価)

◎—しみがなく、エッチは極めてシャープである。

○—しみは多少みられるが、ドットのエッチはシャープである。

△—ほぼ全ドットにしみがみられ、ドットのエッチも少しぼやけている。

×—全ドットにしみがみられ、ドットのエッチもはっきりしない。

*4 定着性評価

市販のコピー紙及びボンド紙に印字して10秒後、30秒後に印字部を濾紙(商品名: No.5C、東洋科学産業製)にて拭いた。(25℃、60%RHの環境条件にて評価)

◎—10秒でカスレなし

○…10秒でカスレ 小

△…30秒でカスレ 小

×…30秒でカスレ 大

・5 目詰り性評価

24本のノズル中、目詰りによる不吐出と
なったノズル本数の有無にて評価

○…目詰りによる不吐出なし

×…目詰りによる不吐出あり

実施例6

実施例2で得られたインクBを、軸方向の毛細
管インク流路を有する合成樹脂成形体から成るペ
ン先を備えたマーキングペンに充填して、前記コ
ピー用紙及びボンド紙に直線及び文字を筆記し
た。いずれも品位は良好であり、又、逆紙にて
際った場合でも汚れがなく浸透性も良好であっ
た。

比較例5

比較例2で得られたインクGを、実施例6と同
様にマーキングペンに充填して筆記を行ったとこ
ろ、滲みが発生して品位が不良であった。

(効 果)

以上説明したように本発明のインクによれば、
コピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋等のオ
フィスで一般に使用されている一般の普通紙に対
しても滲みがなく品位の優れた且つ浸透性の良好
な記録が可能となる。

又、本発明によれば、オフィスや家庭における
使用においても安全性の高いインクを得ることが
できる。

更に本発明のインクによれば、筆記具のペン先
やインクジェット用ヘッドのノズルにおける目詰
りの発生しない信頼性の高い記録を行うことがで
きる。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広